# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-041695

(43) Date of publication of application: 10.02.1995

(51)Int.Cl.

4/00 CO9D CO9D 4/00 CO9D 5/00

CO9D131/06

(21)Application number: 05-190291

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing:

30.07.1993

(72)Inventor: HOSOKAWA NORITAKA

HAYAMA KAZUHIDE

# (54) ABRASION-RESISTANT COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an abrasion-resistant coating composition containing a polyfunctional acrylate having a specific carboxylic acid salt group, a polyfunctional acrylate, an organic solvent and a photo-polymerization initiator and curable with actinic energy rays to give a coating film having high adhesivity, transparency and antistaticity.

CONSTITUTION: This abrasion-resistant coating composition is produced by compounding (A) a polyfunctional acrylate containing a carboxyilic acid salt group and obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride (e.g. pyromellitic dianhydride) with a hydroxyl-containing polyfunctional acrylate having hydroxy group and ≥3 acryloyl groups in the molecule (e.g. dipentaerythritol pentaacrylate) and neutralizing the reaction product with sodium hydroxide or potassium hydroxide, (B) a polyfunctional acrylate having ≥3 acryloyl groups in the molecule (e.g. dipentaerythritol hexaacrylate), (C) an organic solvent (e.g. methyl ethyl ketone) and (D) a photopolymerization initiator (e.g. benzoin methyl ether) at a weight ratio A/B of ≥0.2.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平7-41695

(43)公開日 平成7年(1995)2月10日

|                           |        |                    |                                       |  | (11-)                 |
|---------------------------|--------|--------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> |        | 識別記号               | <b>庁内整理番号</b>                         | FΙ                                       | 技術表示箇所                |
| C09D                      | 4/00   | PDS                |                                       |  |                       |
|                           |        | PEN                |                                       |  |                       |
|                           | 5/00   |                    |                                       |  |                       |
|                           | 131/06 | PDT                |                                       |  |                       |
|                           |        |                    |                                       |  |                       |
|                           |        |                    |                                       | 審査請求                                     | 未請求 請求項の数3 OL (全 8 頁) |
| (21)出願番号                  |        | <b>特願平5-190291</b> |                                       | (71)出願人                                  | 000006057             |
|                           |        | TO LOCAL           |                                       | , -, -, -, -, -, -, -, -, -, -, -, -, -, | 三菱油化株式会社              |
| (22)出顧日                   |        | 平成5年(1993)7月30日    |                                       |  | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号     |
|                           |        | 1 /// (1000)       | , , , , , , , , , , , , , , , , , , , | (72)発明者                                  | 細川 範孝                 |
|                           |        |                    |                                       | , ,                                      | 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株   |
|                           |        |                    |                                       |  | 式会社四日市総合研究所内          |
|                           |        |                    |                                       | (72)発明者                                  | 葉山 和秀                 |
|                           |        |                    |                                       |  | 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株   |
|                           |        |                    |                                       |  | 式会社四日市総合研究所内          |
|                           |        |                    |                                       | (74)代理人                                  | 弁理士 曾我 道照 (外6名)       |

## (54) 【発明の名称】 耐摩耗性被覆組成物

#### (57)【要約】

【目的】 プラスチック基材への密着性、透明性、耐摩耗性および帯電防止性に優れた塗膜を形成することのできる、活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物を提供する。

【構成】 (a) テトラカルボン酸二無水物と、分子内に水酸基および3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートを反応した後、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで中和して得られるカルボン酸塩含有多官能アクリレート、(b)分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート、(c)有機溶剤、および必要に応じ(d)光重合開始剤からなる組成物。さらに、前記成分に(e)有機溶剤を分散媒としたシリカゾルを加えた組成物。さらに、前記成分に(f)アクリル樹脂を加えた組成物。

1

# 【特許請求の範囲】

(a) テトラカルボン酸二無水物と、分 【請求項1】 子内に水酸基および3個以上のアクリロイル基を有する 水酸基含有多官能アクリレートを反応した後、水酸化ナ トリウムまたは水酸化カリウムで中和して得られるカル ポン酸塩含有多官能アクリレート、

(b) 分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官 能アクリレート、

- (c) 有機溶剤、および必要に応じ
- (d) 光重合開始剤よりなり、(a) 成分/(b) 成分 10 の重量比が0.2以上であることを特徴とする、活性エ ネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物。

【請求項2】 請求項1の成分に加えて、さらに(e) 有機溶剤を分散媒としたシリカゾルを含有し、(e)成 分中のシリカゾル固形分/ {(a)成分+(b)成分} の重量比が2以下であることを特徴とする、活性エネル **半一線硬化性耐摩耗性被覆組成物。** 

【請求項3】 請求項2の成分に加えて、さらに(f) アクリル樹脂を含有し、(f)成分/{(a)成分+ (b) 成分+ (e) 成分中のシリカゾル固形分} の重量 20 比が0.5以下であることを特徴とする、活性エネルギ 一線硬化性耐摩耗性被覆組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、活性エネルギー線を照 射することにより硬化する、プラスチック基材への密着 性、透明性、耐摩耗性および帯電防止性に優れた塗膜を 形成する活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物に 関するものである。さらにまた本発明は、溶剤を乾燥し た時点で塗膜が形成され、活性エネルギー線照射前に成 形、印刷、転写等の加工が可能である、耐摩耗性および 帯電防止性に優れた塗膜を形成する、活性エネルギー線 硬化性耐摩耗性被覆組成物に関するものである。

### [0002]

【従来の技術および課題】一般に、プラスチック製品、 例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレー ト、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロ ース、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂等は、その軽量性、 易加工性、耐衝撃性などに優れているので種々の用途に 使用されている。しかしながら、これらプラスチック製 *40* 品は表面硬度が低いため表面に傷がつき易く、ポリカー ボネートのような透明な樹脂においては、その樹脂の持 つ本来の透明性あるいは外観を著しく損なうという欠点 があり、耐摩耗性を必要とする分野でのプラスチック製 品の使用を困難なものとしている。このため、これらプ ラスチック製品の表面に耐摩耗性を付与する活性エネル ギー線硬化性ハードコート材料が求められている。しか しながら、一般の活性エネルギー線硬化性ハードコート 材料の硬化層は、表面固有抵抗値が高く静電気が発生し やすいという大きな欠点を有しており、この静電気の発 50 を特徴とする、活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組

生は埃の付着を促進し、製品の美観、透明性を損なう原 因となる。このような欠点を回避するため、プラスチッ ク製品の表面に耐摩耗性および帯電防止性を付与する活 性エネルギー線硬化性樹脂が求められている。さらに、 これらプラスチック製品の表面にハードコート処理を行 う場合、活性エネルギー線硬化する前に印刷、成形加工 したりするため、また、ハードコート剤をプラスチック 製品の表面に直接塗布するのではなくて、他の基材に塗 布し、必要であれば印刷、接着層の塗布等の加工の後、 ハードコート層をプラスチック製品の表面に転写したり するため、溶剤を乾燥した時点で塗膜を形成することの できる、耐摩耗性および帯電防止性に優れた活性エネル ギー線硬化性樹脂が求められている。

【0003】耐摩耗性、帯電防止性および透明性を具備 した活性エネルギー線硬化性樹脂としては、 例えば2官 能以上の(メタ)アクリレートに、ポリエチレンオキサ イド含有 (メタ) アクリレート (特公昭49-1485 9号公報)、4級アンモニウム塩含有(メタ)アクリレ ート(特公昭49-22952号公報)、リン酸エステ ル系 (メタ) アクリレートとエタノールアミン系化合物 (特開昭55-86847号公報)等の帯電防止性を有 する活性エネルギー線硬化性樹脂を混合して用いること が提案されている。しかしながら、これら帯電防止性を 有する活性エネルギー線硬化性樹脂は1~2官能(メ タ) アクリレートであるため、これらを混合することに より本来の目的である耐摩耗性が低下するという問題が あった。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討 の結果、上記のような従来の課題を解決することができ た。即ち、本発明は、(a)テトラカルボン酸二無水物 と、分子内に水酸基および3個以上のアクリロイル基を 有する水酸基含有多官能アクリレートを反応した後、水 酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで中和して得られ るカルボン酸塩含有多官能アクリレート、(b)分子内 に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレー ト、(c)有機溶剤、および必要に応じ(d)光重合開 始剤よりなり、(a)成分/(b)成分の重量比が0. 2以上であることを特徴とする、活性エネルギー線硬化 性耐摩耗性被覆組成物を提供するものである。さらにま た本発明は、上記の組成物の成分に加えて、さらに

- (e) 有機溶剤を分散媒としたシリカゾルを含有し、
- (e) 成分中のシリカゾル固形分/ {(a) 成分+
- (b) 成分} の重量比が2以下であることを特徴とす る、活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物を提供 するものである。さらにまた本発明は、上記の組成物の 成分に加えて、さらに(f)アクリル樹脂を含有し、
- (f) 成分/ {(a) 成分+(b) 成分+(e) 成分中 のシリカゾル固形分}の重量比が0.5以下であること

成物を提供するものである。このものは溶剤を乾燥した 時点で塗膜が形成され、これに成形、印刷、転写等の加 工を施すことが可能であり、さらに活性エネルギー線照 射後に耐摩耗性および帯電防止性に優れた塗膜を形成す

ることができる。 【0005】以下に本発明をさらに詳細に説明する。 (a) 成分: (a) 成分は、テトラカルボン酸二無水物 と、分子内に水酸基および3個以上のアクリロイル基を 有する水酸基含有多官能アクリレートを反応した後、水 酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで中和して得られ 10 るカルボン酸塩含有多官能アクリレートである。テトラ カルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸 二無水物、3,3',4,4'-ペンゾフェノンテトラ カルボン酸二無水物、4,4'ービフタル酸無水物、 4, 4'-オキソジフタル酸無水物、4,4'-(ヘキ サフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水 物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3 -メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-20 3-イル) -テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水 物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無 水物、ビシクロ〔2.2.2〕オクト-7-エン-2, 3. 5. 6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられ る。分子内に水酸基および3個以上のアクリロイル基を 有する水酸基含有多官能アクリレートの具体例として は、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタ エリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリ トールペンタアクリレート、およびこれらの混合物等が 挙げられる。テトラカルボン酸二無水物と、分子内に水 30 酸基および3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含 有多官能アクリレートの反応は、水酸基含有多官能アク リレート/テトラカルボン酸二無水物のモル比が1以上 の割合で混合し、60~110℃で1~20時間撹拌す ることにより行われる。本反応は、(b)成分の分子内 に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレー トや、(c)成分の有機溶剤のうち活性水素を有しない 有機溶剤の存在下に行うことができる。反応中のアクリ ロイル基による重合を防止するために、例えば、ハイド ロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコ ール、p – t –プチルカテコール、フェノチアジン等の 重合禁止剤を使用するのが望ましく、その使用量は、反 応混合物に対して0.01~1重量%、好ましくは0.0  $5\sim0.5$ 重量%である。また、これらの反応を促進さ せるために、例えば、N, N-ジメチルベンジルアミ ン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレ

ンジアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライ

ド、ベンジルトリエチルアンモニウムプロマイド、テト

**ラメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルア** 

とができる。その使用量は、通常単量体混合物に対し、 0.01~5重量%である。次いで、この反応生成物 に、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピ ルアルコール等に溶解した水酸化ナトリウムまたは水酸 化カリウムを添加し中和することによりカルボン酸塩含 有多官能アクリレートが得られる。得られたカルボン酸 塩含有多官能アクリレートは、同一分子中にアクリロイ ル基を $3\sim10$ 、カルボン酸塩を $2\sim3$ 含有するため、

(b) 成分の多官能アクリレートと混合してもアクリロ イル基密度は低下することなく、耐摩耗性および帯電防 止性に優れたハードコート剤が得られる。

【0006】 (b) 成分: (b) 成分は、分子内に3個 以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートであ り、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレ ート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレー ト、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレー ト、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、 カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソ シアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレー ト、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペン タエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリス リトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリト ールトリアクリレート、アルキル変性ペンタエリスリト ールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリス リトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペ ンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびこれら 2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、ジペ ンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリ スリトールペンタアクリレート、およびこの混合物が耐 摩耗性の点から特に望ましい。(a)成分/(b)成分 の重量比は0.2以上であることが望ましい。0.2未満 では、十分な帯電防止性が得られない。

【0007】 <u>(c) 成分:</u>有機溶剤としては、トルエ ン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 プロピル、酢酸プチル等のエステル類、メチルアルコー ル、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ プロピルアルコール、n-プチルアルコール等のアルコ ール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプ チルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、2-メト キシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキ シエタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、 エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリ コールジメチルエーテル等のエーテル類、2-メトキシ エチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、2 ープトキシエチルアセタート等のエーテルエステル類等 が挙げられ、またこれらを混合使用することもできる。 これら有機溶剤は、本活性エネルギー線硬化性被覆組成 物の粘度調整の目的で用いられるほか、(f)成分を製 造する際、またこれら有機溶剤のうち活性水素を有しな ンモニウムブロマイド、酸化亜鉛等の触媒を使用するこ 50

い有機溶剤は(a)成分を製造する際用いられる。

【0008】 (d) 成分: 活性エネルギー線として紫外 線を用いる場合、上記 (a) 成分~ (c) 成分に加えて 光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤としては、ベ ンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエ ーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチル ケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノ ン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベ ンゾフェノン、2, 4,6-トリメチルベンゾインジフ 10 ート、エチル(メタ)アクリレート、nープチル(メ ェニルホスフィンオキサイド、2-メチルー〔4-(メ チルチオ) フェニル] -2-モルフォリノ-1-プロパ ノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル) ープタンー1ーオン、ミヒラー ズケトン、N、N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミ ル、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオ キサントン等が挙げられ、これらの光重合開始剤は2種 以上を適宜に併用することもできる。光重合開始剤は、

(a) 成分および(b) 成分の合計量100重量部に対 して0.1~10重量部、好ましくは、1~5重量部で 20 ある。

【0009】 (e) 成分:上記 (a) 成分~ (d) 成分 からなる活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物 に、(e)成分である有機溶剤を分散媒としたシリカゾ ルを加えることにより、耐摩耗性および帯電防止性がさ らに向上した活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成 物が得られる。 (e) 成分は、有機溶剤を分散媒とした シリカゾルであり、例えば、メチルアルコール、イソプ ロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチル アルコール、エチレングリコール、エチルセロソルブ、 ジメチルアセトアミド、キシレンおよびこれらの混合溶 剤を分散媒とし、シリカの粒子径が5~30nm、その 固形分が10~40%であるものが挙げられる。これら 分散媒の中でも、イソプロピルアルコール、n-ブチル アルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソル ブ、キシレンおよびこれらの混合溶剤を用いたシリカゾ ルが、(a)成分であるテトラカルポン酸二無水物より 導かれるカルボン酸塩含有多官能アクリレート、(b) 成分である分子内に3個以上のアクリロイル基を有する 多官能アクリレートとの相溶性がよく、得られる塗膜の 40 透明性の点から特に望ましい。(e)成分中のシリカゾ ル固形分/ {(a)成分+(b)成分}の重量比は2以 下であることが望ましい。重量比が2を超えると、

(a) 成分と(b) 成分のアクリロイル基による架橋密 度が低下するため耐摩耗性が低下することになり望まし くない。

【0010】(f)成分:上記(a)成分~(e)成分 からなる活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物に (f) 成分であるアクリル樹脂を加えることにより、溶 剤を乾燥した時点で塗膜が形成され、成形、印刷、転写 50 ジメトキシシラン、ァーイソシアナトプロピルメチルジ

等の加工が可能であり、さらに活性エネルギー線照射後 に耐摩耗性および帯電防止性に優れた塗膜が形成される 活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物が得られ る。(f)成分のアクリル樹脂としては、次の(イ)~ (ハ) の化合物が挙げられる。

(イ) (メタ) アクリル酸エステルの重合体または共重 合体: (メタ) アクリル酸エステルの重合体または共重 合体は、例えば、メタクリル酸およびアクリル酸(以下 (メタ) アクリル酸と記す)、メチル(メタ) アクリレ タ) アクリレート、イソープチル (メタ) アクリレー ト、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジ ル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アク リレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシク ロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニ ルオキシエチル (メタ) アクリレート、シアノエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレー ト、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリロイル基を有する単量体(I)の重合体、または 単量体 (I) 二種以上の共重合体が挙げられる。

【0011】(ロ)(メタ)アクリル酸エステルの重合 体または共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有 する化合物: (メタ) アクリル酸エステルの重合体また は共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する化 合物は、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートの重 合体またはグリシジル(メタ)アクリレートを構成成分 とする共重合体への(メタ)アクリル酸付加体、(メ タ) アクリル酸を構成成分とする共重合体へのグリシジ ル(メタ)アクリレート付加体、水酸基含有(メタ)ア クリル酸エステルを構成成分とする共重合体へのポリイ ソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル 付加物の付加体等が挙げられる。

【0012】(ハ)アルコキシシリル基を有するアクリ ルシリコン樹脂:アルコキシシリル基を有するアクリル シリコン樹脂は、前記(メタ)アクリロイル基を有する 単量体 (I) と、単量体 (I) と反応するアルコキシシリ ル基を有する単量体(II)とからなる重合体である。単 量体 (II) としては、例えば、アーメタクリロイルオキ シプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロイルオ キシプロピルトリエトキシシラン、アーメタクリロイル オキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメ トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ (エトキシメトキシ) シラン等の単量体 (I) と共重合 する重合性不飽和二重結合を有するものと、 アーグリシ ドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシ プロピルメチルジエトキシシラン、アーイソシアナトプ ロピルトリメトキシシラン、ァーイソシアナトプロピル トリエトキシシラン、アーイソシアナトプロピルメチル 7

エトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシラ ン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェ ニルーィーアミノプロピルトリメトキシシラン、ィーメ ルカプトプロピルトリメトキシシラン、ァーメルカプト プロピルトリエトキシシラン等の単量体(I)と付加反 応する官能基を有するもの、などが挙げられる。アルコ キシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂は、(メ タ) アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体 (1) と共重合する重合性不飽和二重結合およびアルコ キシシリル基を有する単量体 (II) とを共重合すること 10 により得られる。また、アルコキシシリル基を有するア クリルシリコン樹脂は、(メタ)アクリロイル基を有す る単量体(I)と、単量体(I)と付加反応する官能基お よびアルコキシシリル基を有する単量体(II)とを付加 反応した後重合することにより、または、(メタ)アク リロイル基を有する単量体(I)を重合した後、この重 合体と単量体(I)と付加反応する官能基およびアルコ キシシリル基を有する単量体(II)とを付加反応するこ とにより得られる。

【0013】上記(a)成分のアクリル樹脂、例えば (イ)~(ハ)の化合物は、前記単量体(I)、単量体 (II) を、(c) 成分である有機溶剤中で通常の方法に より重合反応、必要に応じ付加反応を行うことにより製 造される。重合反応に使用する重合開始剤としては、通 常のラジカル重合開始剤であるペンゾイルパーオキサイ ド、ジーtープチルパーオキサイド、クメンハイドロパ ーオキサイド等の過酸化物、アゾビスイソプチロニトリ ル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ化合物が好適に用 いられる。単量体濃度は通常10~60重量%であり、 重合開始剤は通常単量体混合物に対し、0.1~10重 30 量%である。また、付加反応を行う場合、例えば、エポ キシ基とカルポキシル基の付加反応を行う場合、N,N -ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、トリプ チルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルトリメチ ルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモ ニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムプロマイ ド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリフ ェニルスチビン等の触媒を使用することができる。その 使用量は、通常単量体混合物に対し、0.1~5重量% である。また、水酸基とイソシアネート基の付加反応を 行う場合、ジラウリン酸ジーnープチル錫、トリエチレ ンジアミン等の触媒を使用することができる。その使用 量は、通常単量体混合物に対し、0.01~0.1重量% である。 (f) 成分/ { (a) 成分+ (b) 成分+ (e) 成分中のシリカゾル固形分}の重量比は0.5以 下であることが望ましい。重量比が0.5を超えると、 耐摩耗性および帯電防止性が大きく低下することになり 望ましくない。

【0014】本発明の活性エネルギー線硬化性耐摩耗性 被覆組成物には、塗膜物性を改良する目的で紫外線吸収 50 8

剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、プロッキング防止剤、スリップ剤、レベリング剤等のこの種の組成物に配合される種々の添加剤を配合することができる。

【0015】本発明の被覆組成物は、例えば、ポリカー ボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテ レフタレート、トリアセチルセルロース、塩化ビニル樹 脂およびABS樹脂等のプラスチック基材に、ディッピ ング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、 およびグラピアコート、ロールコート、ブレードコート およびエアーナイフコート等の塗工機械による塗工方法 で、溶剤乾燥、活性エネルギー線照射後、プラスチック 基材表面に1~50  $\mu$ m、好ましくは3~20  $\mu$ mのハ ードコート層が得られる条件下で塗工することができ る。本発明の被覆組成物が (f) 成分のアクリル樹脂を 含有する場合は、溶剤乾燥後、必要に応じ、印刷、エン ポス処理、成形加工等が行われる。次いで、塗布したハ ードコート層を架橋硬化せしめるためには、キセノンラ ンプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタル ハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンラン プ等の光源から発せられる紫外線あるいは、通常20~ 2000kVの電子線加速器から取り出される電子線、  $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の活性エネルギー線を用いることが できる。

## [0016]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。なお、例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

#### 実施例 1

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートを67モル %含有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレート およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混 合物(日本化薬社製:カヤラッドDPHA、水酸基価6 9mgKOH/g)とピロメリット酸二無水物を、ジペ ンタエリスリトールペンタアクリレート/ピロメリット 酸二無水物のモル比が2となるように各々163部と2 1.8部をフラスコに入れ、メチルエチルケトン100 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部および N, N-ジメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で 8時間反応させた。次いで、この反応生成物に、含量8 5%の水酸化カリウム13.2部をイソプロピルアルコ ール132部に溶解したものを添加し中和した。得られ た組成物 (I) は固形分46%で、カルボン酸塩含有多 官能アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアク リレートを各々32.5%、13.5%含有していた。

【0017】上記で得られた組成物(I)100部にべ

ンジルメチルケタール1部を混合し活性エネルギー線硬 化性被覆組成物(A)を調製した。この活性エネルギー 線硬化性被覆組成物 (A) を、透明な2mm厚のポリカ ーボネート板に、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚 が10 µmとなるように塗布し、100℃で10分間加 熱乾燥した。このものを、試料通過方向に垂直に設置し た出力 7.5 KW、出力密度 120 W/c mの高圧水銀 灯を用い、光源下10cmの位置でコンベアスピード2 m/分の条件で紫外線を照射して紫外線硬化した。

【0018】ポリカーボネート板上に形成されたハード 10 コート層のポリカーボネート板との密着性は、ハードコ ート層にカッターナイフで1mm間隔の100個の碁盤 目を作り、ニチバン製セロテープを圧着し強く剥がして 評価したところ、100/100で良好な密着性が得ら れた (碁盤目テープ法 JIS K5400)。また、 得られたハードコート処理ポリカーボネート板の透明性 をくもり価(%)で評価したところ、0.5%であり透 明性は良好であった。なお、ハードコート処理前の2m m厚のポリカーボネート板のくもり価は0.4%であっ た(くもり価=Td/Tt×100、Td:散乱光線透 20 過率、Tt:全光線透過率 JIS K7105)。次 に耐摩耗性は、Calibrase社製CS-10Fの摩耗輪を 用い、荷重500gで100回転テーバー摩耗試験を行 い、テーバー摩耗試験後のくもり価とテーバー摩耗試験 前のくもり価との差△Hを測定したところ5.0%と小 さく、耐摩耗性は良好であった。なお、ハードコート処 理を行っていない2mm厚のポリカーボネート板で同様 のテーバー摩耗試験を行い得られた△Hは46.7%で あった (テーバー摩耗試験法 ASTM D104 4) 。次に、この得られたハードコート処理ポリカーボ 30 ネート板を、23℃、相対湿度60%の恒温室に24時 間放置した後、表面固有抵抗値を測定したところ1.1  $\times 10^{11}\,\Omega$ /cmであり帯電防止性は良好であった。

# 【0019】実施例2

ペンタエリスリトールトリアクリレートを73モル%含 有するペンタエリスリトールテトラアクリレートおよび ペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物(大阪 有機化学工業社製:ビスコート300、水酸基価131 mgKOH/g) とピロメリット酸二無水物を、ペンタ エリスリトールトリアクリレート/ピロメリット酸二無 水物のモル比が2となるように各々86部と21.8部 をフラスコに入れ、メチルエチルケトン100部、ハイ ドロキノンモノメチルエーテル 0.1 部およびN, N-ジメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反 応させた。次いで、この反応生成物に含量85%の水酸 化カリウム13.2部をイソプロピルアルコール132 部に溶解したものを添加し中和した。得られた組成物 (II) は固形分34.3%で、カルボン酸塩含有多官能 アクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレー

10

れた組成物 (II) 100部にベンジルジメチルケタール 1部を混合し活性エネルギー線硬化性被覆組成物(B) を得た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物(B) を用いる以外は実施例1と同様にして、ハードコート処 **理ポリカーボネート板を得た。実施例1と同様に密着** 性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したとこ ろ、密着性:100/100、くもり価:0.5%、△ H: 6.9%、表面固有抵抗值: 1.8×10<sup>8</sup>Ω/cm であり良好な結果が得られた。

#### 【0020】実施例3

実施例1で使用したのと同じカヤラッドDPHAと5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル - 3 - シクロヘキセン-1, 2 - ジカルボン酸無水物 を、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/5-(2、5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル -3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物の モル比が2となるように各々163部と26.4部をフ ラスコに入れ、メチルエチルケトン100部、ハイドロ **キノンモノメチルエーテル0.1部およびN, Nージメ** チルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反応さ せた。次いで、この反応生成物に、含量85%の水酸化 カリウム13.2部をイソプロピルアルコール132部 に溶解したものを添加し中和した。得られた組成物(II 1) は固形分46.6%で、カルボン酸塩含有多官能アク リレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレート を各々33.2%、13.4%含有していた。上記で得ら れた組成物 (III) 100部にベンジルジメチルケター ル1部を混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物 (C) を得た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物 (C) を用いる以外は実施例1と同様にして、ハードコ ート処理ポリカーボネート板を得た。実施例1と同様に 密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価した ところ、密着性:100/100、くもり価:0.4 %、ΔH: 5.5%、表面固有抵抗值: 3.2×10<sup>11</sup>Ω /cmであり良好な結果が得られた。

#### 【0021】実施例4

実施例1で、透明な2mm厚のポリカーボネート板の代 わりに、透明な100μm厚のポリエチレンテレフタレ ートフィルムを用いる以外は実施例1と同様にして、ハ ードコート処理ポリエチレンテレフタレートフィルムを 得た。ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成さ れたハードコート層のポリエチレンテレフタレートフィ ルムとの密着性を評価したところ、100/100で良 好な密着性が得られた。また、得られたハードコート処 理ポリエチレンテレフタレートフィルムの透明性をくも り価(%)で評価したところ3.5%であり透明性は良 好であった。なお、ハードコート処理前の100μm厚 のポリエチレンテレフタレートフィルムのくもり価は 3.7%であった。次に耐摩耗性を評価したところ、△ トを各々26.8%、7.5%含有していた。上記で得ら 50 Hは4.8%であり耐摩耗性は良好であった。なお、ハ 11

ードコート処理を行っていない  $100\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムの $\triangle$ Hは、23.1%であった。また、表面固有抵抗値は  $1.5\times10^{11}\,\Omega$ /cmであり良好な結果が得られた。

## [0022] 実施例5

【0023】実施例6

実施例 1 で得られた組成物(I) 1 0 0 部、イソプロピルアルコールを分散媒とするシリカゾル(日産化学社製: I P A - S T、固形分 3 0 %) 6 6 部、およびベンジルジメチルケタール 1 部を混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(D)を得た。この活性エネルギー線 10 硬化性被覆組成物(D)を用いる以外は実施例 1 と同様にして、ハードコート処理ポリカーボネート板を得た。実施例 1 と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性: 100/100、くもり価: 0.5%、 $\Delta$  H: 2.5%、表面固有抵抗値: $4.0\times10^{10}$   $\Omega$ /c mであり良好な結果が得られた。

実施例 1 で得られた組成物(II) 100 部、イソプロピルアルコールを分散媒とするシリカゾル(日産化学社製: IPA-ST、固形分 30 %) 50 部、およびベン 20 ジルジメチルケタール 1 部を混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(E)を得た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物(E)を用いる以外は実施例 1 と同様にして、ハードコート処理ポリカーボネート板を得た。実施例 1 と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性: 100 / 100 、 100 《 100 》(100 》(100 》(100 》(100 》(100 》)(100 》(100 》(100 》)(100 》(100 》)(100 》(100 》)(10

#### 【0024】実施例7

メチルメタクリレート70部、ヒドロキシエチルアクリ 30 レート30部、およびメチルエチルケトン150部の混 合物を加熱して80℃に昇温した時、および同昇温時よ **り2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを** 0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分 40%のメチルメタクリレートとヒドロキシエチルアク リレート共重合体を得た。実施例1で得られた組成物 (I) 100部、イソプロピルアルコールを分散媒とす るシリカゾル (日産化学社製: IPA-ST、固形分3 0%) 85部、および上記で得られた共重合体30部を 混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(F)を得 た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物(F)を、 透明な2mm厚のポリカーボネート板に、パーコーター を用いて乾燥後の塗膜厚が10μmとなるように塗布 し、100℃で10分間加熱乾燥した。乾燥後のポリカ ーポネート板表面はタックがなく、この被覆組成物 (F) に塗膜形成性があることが認められた。このもの に電子線加速電圧175KV、コンベアスピード10m /分の条件で電子線を5 Mrad照射して電子線硬化し た。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面 固有抵抗値を評価したところ、密着性:100/10

12

0、くもり価: 0.6%、 $\Delta$ H: 6.2%、表面固有抵抗値:  $7.2\times10^{11}\Omega$ /cmであり良好な結果が得られた。

## 【0025】実施例8

メチルメタクリレート90部、γ-メタクリロイルオキ シプロピルトリメトキシシラン10部、およびメチルエ チルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温し た時、および昇温時より2時間後にそれぞれアゾビスイ ソプチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時 間反応してアルコキシシリル基を有するアクリルシリコ ン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液を得た。実施例 1で得られた組成物 (I) 100部、イソプロピルアル コールを分散媒とするシリカゾル(日産化学社製: IP A-ST、固形分30%) 85部、および上記で得られ たアクリルシリコン樹脂30部を混合し、活性エネルギ 一線硬化性被覆組成物(G)を得た。この活性エネルギ 一線硬化性被覆組成物(G)を用いる以外は実施例7と 同様にして、ハードコート処理ポリカーボネート板を得 た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面はタックが なく、この被覆組成物(G)に塗膜形成性があることが 認められた。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗 性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性:100 /100、くもり価:0.5%、△H:5.6%、表面固 有抵抗値:8.5×10<sup>11</sup>Ω/cmであり良好な結果が 得られた。

## 【0026】比較例1

帯電防止性を有するアルキルフェノキシボリエチレングリコールアクリレート(第一工業製薬社製:ニューフロンティアN177E)30部、実施例1で用いたのと同じカヤラッドDPHA15部、メチルエチルケトン55部、およびベンジルジメチルケタール1部を混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(H)を用いる以外は実施例1と同様にして、ハードコート処理ポリカーボネート板を得た。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.5%、表面固有抵抗値:3.4×10<sup>11</sup>Ω/cmは良好であったが、△Hは28.5%であり耐摩耗性は十分でなかった。

## 40 【0027】比較例2

無水フタル酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートより 得られる2-アクリロイルオキシエチルフタル酸(大阪 有機化学工業社製:ビスコート2000)26.4部 に、含量85%の水酸化カリウム6.6部をイソプロピ ルアルコール66部に溶解したものを添加し中和した。 得られたカルボン酸塩含有アクリレート(固形分33. 3%)90部、実施例1で用いたのと同じカヤラッドD PHA15部、およびベンジルジメチルケタール1部を 混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(I)を得 50た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物(I)を用 いる以外は実施例 1 と同様にして、ハードコート処理ポリカーボネート板を得た。実施例 1 と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.5%、表面固有抵抗値: $8.0\times10^{10}\Omega/c$  mは良好であったが、 $\triangle$  Hは 25.1%であり耐摩耗性は十分でなかった。

### 【0028】比較例3

実施例1で用いたのと同じカヤラッドDPHAとピロメリット酸二無水物を、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ピロメリット酸二無水物のモル比が2とな 10 るように各々163部と21.8部をフラスコに入れ、メチルエチルケトン100部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部およびN,Nージメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反応させた。この反応生成物100部にペンジルジメチルケタール1部を混合し、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(J)を得た。この活性エネルギー線硬化性被覆組成物(J)を用いる

14

以外は実施例 1 と同様にしてハードコート処理ポリカーポネート板を得た。実施例 1 と同様に密着性、透明性、耐摩耗性、表面固有抵抗値を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.4%、 $\Delta$ H:3.4%は良好であったが、表面固有抵抗値は $>5.0\times10^{14}\,\Omega$ /c mであり帯電防止性はみとめられなかった。

#### [0029]

【発明の効果】本発明は上記のように構成したので、活性エネルギー線を照射することにより、プラスチック基材への密着性、透明性、耐摩耗性および帯電防止性に優れた塗膜を形成する、活性エネルギー線硬化性耐摩耗性被覆組成物を提供する。さらに、溶剤を乾燥した時点で塗膜を形成させることも可能であり、これに成形、印刷、転写等の加工を施した後に活性エネルギー線照射を行って、耐摩耗性に優れた塗膜を形成することができる等、多様な応用が可能になる。

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Tetracarboxylic dianhydride and after reacting to intramolecular the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, The carboxylate content polyfunctional acrylate neutralized and obtained with a sodium hydroxide or a potassium hydroxide, (b) Activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which becomes intramolecular from (d) photopolymerization initiator the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals, the (c) organic solvent, and if needed, and is characterized by the weight ratio of the (a) component / (b) component being 0.2 or more.

[Claim 2] a claim -- one -- a component -- in addition -- further -- (-- e --) -- an organic solvent -- a dispersion medium -- \*\* -- having carried out -- a silica -- a sol -- containing -- (-- e --) -- a component -- inside -- a silica -- a sol -- solid content -- /-- {-- (-- a --) -- a component -- + -- (-- b --) -- a component --} -- weight -- a ratio -- two -- less than -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- activity -- an energy line -- hardenability -- abrasion resistance -- a coat -- a constituent .

[Claim 3] the component of claim 2 -- in addition, the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which contains (f) acrylic resin further and is characterized by the weight ratio of (f) component/{the silica sol solid content in a (a) component +(b) component +(e) component} being 0.5 or less.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application] This invention relates to the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which forms the paint film excellent in the adhesion to the plastics base material hardened by irradiating an activity energy line, transparency, abrasion resistance, and antistatic nature. This invention relates to the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which a paint film is formed when a solvent is dried, and forms the paint film which was excellent in the abrasion resistance and antistatic nature which can process shaping, printing, an imprint, etc. before the activity energy-line exposure further again.

[Description of the Prior Art] Generally, since a plastic, for example, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, triacetyl cellulose, vinyl chloride resin, ABS plastics, etc. are excellent in the lightweight nature, easy-workability, shock resistance, etc., they are used for various applications. However, since surface hardness is low, a blemish tends to attach these plastics to a front face, and in transparent resin like a polycarbonate, they have the fault of spoiling remarkably the original transparency or the original appearance which the resin has, and make difficult the activity of the plastic in the field which needs abrasion resistance. For this reason, the activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient which gives abrasion resistance to the front face of these plastics is called for. However, static electricity has the big fault of a surface specific resistance value being high and being easy to generate the general hardening layer of an activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient, and generating of this static electricity promotes adhesion of dust, and becomes the cause of spoiling the fine sight of a product, and transparency. In order to avoid such a fault, the activity energy-line hardenability resin which gives abrasion resistance and antistatic nature on the surface of a plastic is called for. When performing rebound ace court processing on the front face of these plastics, before carrying out activity energy-line hardening, furthermore, in order [ printing, in order to carry out a fabricating operation ], Moreover, if required, in order not to apply a rebound ace court agent directly on the surface of a plastic, to apply to other base materials, and to imprint a rebound ace court layer on the surface of a plastic after processings, such as printing and spreading of a glue line, When a solvent is dried, activity energy-line hardenability resin excellent in the abrasion resistance and antistatic nature which can form a paint film is called for.

[0003] Mixing and using for the acrylate (meta) of two or more organic functions the activity energy-line hardenability resin which has antistatic nature, such as polyethylene oxide content (meta) acrylate (JP,49-14859,B), quarternary-ammonium-salt content (meta) acrylate (JP,49-22952,B), phosphoric ester system (meta) acrylate, and an ethanolamine system compound (JP,55-86847,A), for example as activity energy-line hardenability resin possessing abrasion resistance, antistatic nature, and transparency is proposed. However, since the activity energy-line hardenability resin which has these antistatic nature was 1 - 2 organic-functions (meta) acrylate, it had the problem that the abrasion resistance which is the original object fell, by mixing these.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons were able to solve the above conventional technical problems wholeheartedly as a result of examination. Namely, after this invention reacts to (a) tetracarboxylic dianhydride and intramolecular the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, The carboxylate content polyfunctional acrylate neutralized and obtained with a sodium hydroxide or a potassium hydroxide, (b) Polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in intramolecular, (c) It consists of a (d) photopolymerization initiator an organic solvent and if needed, and the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent characterized by the weight ratio of the (a) component / (b) component being 0.2 or more is offered. further -- again -- this invention -- the above -- a constituent -- a component --

in addition -- further -- (-- e --) -- an organic solvent -- a dispersion medium -- \*\* -- having carried out -- a silica -- a sol -- containing -- (-- e --) -- a component -- inside -- a silica -- a sol -- solid content -- /-- {-- (-- a --) -- a component -- + - (-- b --) -- a component --} -- weight -- a ratio -- two -- less than -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- activity -- an energy line -- hardenability -- abrasion resistance -- a coat -- a constituent -- providing -- a thing -- it is -- further -- again -- this invention -- the component of the above-mentioned constituent -- in addition, (f) acrylic resin is contained further and the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent characterized by the weight ratio of (f) component/{the silica sol solid content in a (a) component +(b) component +(e) component} being 0.5 or less is offered. When a solvent is dried, a paint film is formed, and this thing can process shaping, printing, an imprint, etc. into this, and can form the paint film which was further excellent in abrasion resistance and antistatic nature after the activity energy-line exposure.

[0005] This invention is explained further below at a detail.

(a) A component:(a) component is carboxylate content polyfunctional acrylate neutralized and obtained with a sodium hydroxide or a potassium hydroxide, after reacting to intramolecular the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, tetracarboxylic dianhydride and. As an example of tetracarboxylic dianhydride Pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, A - BIFUTARU acid-anhydride, and 4 and 4 '4, 4'-oxo-JIFUTARU acid anhydride, A 4 and 4'-(hexafluoro isopropylidene) JIFUTARU acid anhydride, 1, 2, 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, the 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 4 -(2, 5-dioxo tetrahydrofuran-3-IRU)- A tetralin -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride, bicyclo [2.2.2] oct-7-en - 2, 3, 5, and 6-tetracarboxylic dianhydride etc. is mentioned. As an example of the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals, a pentaerythritol thoria chestnut rate, dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, such mixture, etc. are mentioned to intramolecular. The reaction of tetracarboxylic dianhydride and the hydroxyl-group content polyfunctional acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl radicals in intramolecular is performed, when the mole ratio of hydroxyl-group content polyfunctional acrylate / tetracarboxylic dianhydride is mixed at one or more rate and agitates at 60-110 degrees C for 1 to 20 hours. This reaction can be performed to the bottom of existence of the organic solvent which does not have active hydrogen among the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in the intramolecular of the (b) component, and the organic solvent of the (c) component. It is desirable to use polymerization inhibitor, such as hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, a catechol, a p-t-butyl catechol, and phenothiazin, in order to prevent the polymerization by the acryloyl radical under reaction, and the amount used is 0.05 - 0.5 % of the weight preferably 0.01 to 1% of the weight to a reaction mixture. Moreover, in order to promote these reactions, the catalyst of N and N-dimethyl benzylamine, triethylamine, tributylamine, triethylenediamine, benzyl trimethylammonium chloride, a benzyl triethyl ammonium star's picture, a tetramethylammonium star's picture, a cetyl trimethylammonium star's picture, a zinc oxide, etc. can be used. The amount used is usually 0.01 - 5 % of the weight to monomer mixture. Subsequently, carboxylate content polyfunctional acrylate is obtained by adding the sodium hydroxide or potassium hydroxide which dissolved in methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, etc. to this resultant, and neutralizing to it. Since the obtained carboxylate content polyfunctional acrylate contains an acryloyl radical 2-3 times, even if it mixes 3-10, and carboxylate with the polyfunctional acrylate of the (b) component for it in the same molecule, the rebound ace court agent excellent in abrasion resistance and antistatic nature is obtained without an acryloyl radical consistency falling.

[0006] A component:(b) component is polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in intramolecular. (b) Specifically Trimethylolpropane triacrylate, EO denaturation trimethylolpropane triacrylate, PO denaturation trimethylolpropane triacrylate, tris (acryloxyethyl) isocyanurate, Caprolactone denaturation tris (acryloxyethyl) isocyanurate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaerythritol hexaacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol triacrylate, Alkyl denaturation pentaerythritol tetraacrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol pentaacrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, and these two or more sorts of mixture are mentioned. Also in these, dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, and this mixture are desirable especially from a wear-resistant point. (a) As for the weight ratio of a component/(b) component, it is desirable that it is 0.2 or more.

Sufficient antistatic nature is not obtained less than by 0.2.

[0007] As an organic solvent, Component: (c) Aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene Ester, such as ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, methyl alcohol, Ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as n-butyl alcohol, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone and a cyclohexanone, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-butoxyethanol, ethylene glycol wood ether, Ether, such as ethylene glycol diethylether and diethylene-glycol wood ether, Ether ester, such as 2-methoxy ethyl acetate, 2-

ethoxyethyl acetate, and 2-butoxy ethyl acetate, is mentioned, and the mixed activity of these can also be carried out. In case the organic solvent which does not have active hydrogen among these organic solvents in case these organic solvents are used for the object of the viscosity control of this activity energy-line hardenability coat constituent and also the (f) component is manufactured manufactures the (a) component, it is used.

[0008] (d) Component: in addition to an above-mentioned (a) component - (c) component, a photopolymerization initiator is used when using ultraviolet rays as an activity energy line. As a photopolymerization initiator, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, benzoin butyl ether, a diethoxy acetophenone, Benzyl dimethyl ketal, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a benzophenone, 2 and 4, 6-trimethyl benzoin diphenylphosphine oxide, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butane-1-ON, MIHIRAZU ketone, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate, 2-chloro thioxan ton, 2, and 4-diethyl thioxan ton etc. is mentioned, and these photopolymerization initiators can also use two or more sorts together suitably. a photopolymerization initiator -- the total quantity 100 weight section of the (a) component and the (b) component -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- it is 1 - 5 weight section preferably.

[0009] (e) Component: the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent abrasion resistance and whose antistatic nature improved further is obtained by adding the silica sol which made the dispersion medium the organic solvent which is the (e) component to the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which consists of an above-mentioned (a) component - (d) component. (e) A component is the silica sol which made the organic solvent the dispersion medium, for example, methyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, ethylene glycol, ethylcellosolve, dimethylacetamide, xylenes, and these partially aromatic solvents are made into a dispersion medium, and that the solid content of whose the particle diameter of a silica is 5-30nm, and is 10 - 40% is mentioned. Compatibility with the carboxylate content polyfunctional acrylate drawn from the tetracarboxylic dianhydride whose silica sol which used isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, ethylcellosolve, xylenes, and these partially aromatic solvents is the (a) component also in these dispersion mediums, and the polyfunctional acrylate which has three or more acryloyl radicals in the intramolecular it is [intramolecular] the (b) component is good, and it is desirable especially from the point of the transparency of the paint film obtained. (e) As for the weight ratio of silica sol solid content [in a component]/{(a) Component + (b) component}, it is desirable that it is two or less. If a weight ratio exceeds 2, since the crosslinking density by the acryloyl radical of the (a) component and the (b) component falls, abrasion resistance will fall and it is not desirable.

[0010] (f) Component: by adding the acrylic resin which is the (f) component to the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which consists of an above-mentioned (a) component - (e) component, when a solvent is dried, a paint film is formed, processing of shaping, printing, an imprint, etc. is possible and the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent with which the paint film which was further excellent in abrasion resistance and antistatic nature after the activity energy-line exposure is formed is obtained. (f) (\*\*) of a degree - (Ha) a compound are mentioned as acrylic resin of a component.

(\*\*) (meta) -- the polymer of acrylic ester, or copolymer: (meta) -- the polymer or copolymer of acrylic ester For example, a methacrylic acid and an acrylic acid (it is described as an acrylic acid below (meta)), Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, ISO-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, cyano ethyl (meta) acrylate, the polymer of the monomer (I) which has acryloyl (meta) radicals, such as glycidyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, or a monomer (I) -- two or more sorts of copolymers are mentioned.

[0011] (\*\*) (meta) -- the compound which has an acryloyl (meta) radical in the side chain of the polymer of the compound:(meta) acrylic ester which has an acryloyl (meta) radical in the side chain of the polymer of acrylic ester, or a copolymer, or a copolymer For example, the acrylic-acid (meta) adduct to the copolymer which makes a constituent the polymer of glycidyl (meta) acrylate, or glycidyl (meta) acrylate, (Meta) The glycidyl (meta) acrylate adduct to the copolymer which makes an acrylic acid a constituent, the poly isocyanate to a copolymer, an adduct of a hydroxyl-group content (meta) acrylic ester addition product which make a constituent hydroxyl-group content (meta) acrylic ester, etc. are mentioned.

[0012] (c) Acrylic silicon resin which has an alkoxy silyl radical: the acrylic silicon resin which has an alkoxy silyl radical is a polymer which consists of a monomer (I) which has the aforementioned (meta) acryloyl radical, and a monomer (II) and the monomer (II) which has the alkoxy silyl radical which reacts. As a monomer (II), for example gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, Monomers (I), such as vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, and a BINIRUTORI (ethoxy methoxy) silane, and the thing which has the polymerization nature partial saturation

double bond to copolymerize, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-isocyanato propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanato propylmethyl diethoxysilane, gamma-isocyanato propylmethyl diethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, What has the functional group which carries out an addition reaction to monomers (I), such as N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, is mentioned. The acrylic silicon resin which has an alkoxy silyl radical is obtained by copolymerizing the monomer (I) which has an acryloyl (meta) radical, and the monomer (II) which has a monomer (I), the polymerization nature partial saturation double bond to copolymerize, and an alkoxy silyl radical. Moreover, the acrylic silicon resin which has an alkoxy silyl radical (Meta) By [ which carried out the addition reaction of the monomer (I) which has an acryloyl radical, and the monomer (II) which has the functional group and alkoxy silyl radical which carry out an addition reaction to a monomer (I) postpolymerizing Or after carrying out the polymerization of the monomer (II) which has an acryloyl (meta) radical, it is obtained by carrying out the addition reaction of the monomer (II) which has the functional group and alkoxy silyl radical which carry out an addition reaction to this polymer and monomer (I).

[0013] The acrylic resin of the above-mentioned (a) component, for example, (\*\*) - (Ha) a compound, is manufactured by performing an addition reaction a polymerization reaction and if needed by the usual approach in the organic solvent which is the (c) component about said monomer (I) and a monomer (II). As a polymerization initiator used for a polymerization reaction, azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide which is the usual radical polymerization initiator, di-t-butyl peroxide, and a cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitril, and azobisvaleronitrile, are used suitably. Monomer concentration is usually 10 - 60 % of the weight, and a polymerization initiator is usually 0.1 - 10 % of the weight to monomer mixture. Moreover, when performing an addition reaction (for example, when performing the addition reaction of an epoxy group and a carboxyl group), catalysts, such as N and Ndimethyl benzylamine, triethylamine, tributylamine, triethylenediamine, benzyl trimethylammonium chloride, a benzyl triethyl ammonium star's picture, a tetramethylammonium star's picture, a cetyl trimethylammonium star's picture, and a triphenyl stibine, can be used. The amount used is usually 0.1 - 5 % of the weight to monomer mixture. Moreover, when performing the addition reaction of a hydroxyl group and an isocyanate radical, catalysts, such as JIRAURIN acid di-n-butyl tin and triethylenediamine, can be used. The amount used is usually 0.01 - 0.1 % of the weight to monomer mixture. (f) As for the weight ratio of component/{the silica sol solid content in a (a) component +(b) component +(e) component}, it is desirable that it is 0.5 or less. If a weight ratio exceeds 0.5, abrasion resistance and antistatic nature will fall greatly, and are not desirable.

[0014] The various additives blended with these kinds, such as an ultraviolet ray absorbent (for example, a benzotriazol system, a benzophenone system, a salicylic-acid system, a cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent), UV stabilizer (for example, hindered amine system UV stabilizer), an anti-oxidant (for example, a phenol system, a sulfur system, the Lynn system anti-oxidant), an antiblocking agent, a slipping agent, and a leveling agent, of constituent in order to improve paint film physical properties can be blended with the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent of this invention.

[0015] The coat constituent of this invention is the coating approach by coating machines, such as a dipping method, the flow coat method, a spray method, the bar coat method and a gravure coat, a roll coat, a blade coat, and the Ayr knife coat, and can carry out coating to plastics base materials, such as a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, triacetyl cellulose, vinyl chloride resin, and ABS plastics, after solvent desiccation and an activity energy-line exposure under the conditions from which 1-50 micrometers of 3-20-micrometer rebound ace court layers are preferably obtained on a plastics base material front face. When the coat constituent of this invention contains the acrylic resin of the (f) component, printing, embossing processing, a fabricating operation, etc. are performed after solvent desiccation if needed. Subsequently, in order to carry out bridge formation hardening of the applied rebound ace court layer, activity energy lines, such as ultraviolet rays emitted from the light source of a xenon lamp, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a carbon arc lamp, a tungsten lamp, etc. or an electron ray usually taken out from a 20-2000kV electron ray accelerator, alpha rays, beta rays, and a gamma ray, can be used.

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention to a detail further. In addition, the section in an example and % mean weight section and weight %, respectively. example 1 dipentaerythritol pentaacrylate -- 67-mol % -- the mixture (it Kaya-Rudd-DPHA(s) Nippon Kayaku [Co., Ltd.] make:) of the dipentaerythritol hexaacrylate to contain and dipentaerythritol pentaacrylate The 163 sections and the 21.8 sections are respectively put into a flask so that the mole ratio of dipentaerythritol pentaacrylate / pyromellitic acid 2 anhydride may be set to 2 in hydroxyl value 69 mgKOH/g and pyromellitic acid 2 anhydride. The methyl-ethyl-

ketone 100 section, hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section was added, and it was made to react at 80 degrees C for 8 hours. Subsequently, what dissolved the potassium-hydroxide 13.2 section of 85% of contents in this resultant at the isopropyl alcohol 132 section was added, and it neutralized. The obtained constituent (I) is 46% of solid content, and contained carboxylate content polyfunctional acrylate and dipentaerythritol hexaacrylate 13.5% 32.5% respectively.

[0017] The benzyl methyl ketal 1 section was mixed in the (Constituent I) 100 section obtained above, and the activity energy-line hardenability coat constituent (A) was prepared. This activity energy-line hardenability coat constituent (A) was applied to the transparent polycarbonate plate of 2mm thickness so that a bar coating machine might be used and the film thickness after desiccation might be set to 10 micrometers, and it carried out stoving to it for 10 minutes at 100 degrees C. Using the high-pressure mercury-vapor lamp of the output of 7.5kW and output density 120 W/cm which installed this thing at right angles to the sample passage direction, under the light source, the condition for conveyor speed 2m/, ultraviolet rays were irradiated and carried out ultraviolet curing in the location of 10cm.

[0018] The adhesion with the polycarbonate plate of the rebound ace court layer formed on the polycarbonate plate made the 100 squares of 1mm spacing with the cutter knife in the rebound ace court layer, the Nichiban Scotch tape was stuck by pressure, and when it removed strongly and having been evaluated, good adhesion was acquired by 100/100 (squares tape method JIS K5400). Moreover, when it became cloudy and \*\* (%) estimated the transparency of the obtained rebound ace court processing polycarbonate plate, it was 0.5% and transparency was good. In addition, the polycarbonate plate of 2mm thickness before rebound ace court processing became cloudy, and \*\* was 0.4% (it becomes cloudy and they are \*\* =Td/Ttx100, Td:scattered-light line permeability, and Tt:all light transmission JIS K7105). next, abrasion resistance — the product made from Calibrase — when [ which performs a 100 revolution Taber abrasion test and goes away after the Taber abrasion test by 500g of loads using the wear ring of CS-10F / which piles and goes away before \*\* and the Taber abrasion test ] it piled and difference \*\*H with \*\* was measured, it was as small as 5.0%, and abrasion resistance was good. In addition, \*\*H which may have had the same Taber abrasion test performed with the polycarbonate plate of 2mm thickness which omits rebound ace court processing was 46.7% (Taber abrasion test method ASTM D1044). Next, after leaving this obtained rebound ace court processing polycarbonate plate for 24 hours in 23 degrees C and the thermostatic chamber of 60% of relative humidity, when the surface specific resistance value was measured, it was 1.1x1011ohms/cm, and antistatic nature was good.

[0019] An example 2 pentaerythritol thoria chestnut rate 73-mol % -- the mixture (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY [, LTD. ] make: the screw coat 300, hydroxyl value 131 mgKOH/g) of the pentaerythritol tetraacrylate to contain and a pentaerythritol thoria chestnut rate, and pyromellitic acid 2 anhydride The 86 sections and the 21.8 sections are respectively put into a flask so that the mole ratio of a pentaerythritol thoria chestnut rate / pyromellitic acid 2 anhydride may be set to 2. The methyl-ethyl-ketone 100 section, hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section was added, and it was made to react at 80 degrees C for 8 hours. Subsequently, what dissolved the potassium-hydroxide 13.2 section of 85% of contents in this resultant at the isopropyl alcohol 132 section was added, and it neutralized. The obtained constituent (II) is 34.3% of solid content, and contained carboxylate content polyfunctional acrylate and pentaerythritol tetraacrylate 7.5% 26.8% respectively. The benzyl dimethyl ketal 1 section was mixed in the constituent (II)100 section obtained above, and the activity energy-line hardenability coat constituent (B) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (B). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion:100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.5%, \*\* H:6.9%, it is surface specific resistance value:1.8x108 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0020] The 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1 and 2-dicarboxylic acid anhydride with same Kaya Rudd DPHA as having used it in the example 3 example 1 The 163 sections and the 26.4 sections are respectively put into a flask so that the mole ratio of the dipentaerythritol pentaacrylate / 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1 and 2-dicarboxylic acid anhydride may be set to 2. The methyl-ethyl-ketone 100 section, The hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section was added, and it was made to react at 80 degrees C for 8 hours. Subsequently, what dissolved the potassium-hydroxide 13.2 section of 85% of contents in this resultant at the isopropyl alcohol 132 section was added, and it neutralized. The obtained constituent (III) is 46.6% of solid content, and contained carboxylate content polyfunctional acrylate and dipentaerythritol hexaacrylate 13.4% 33.2% respectively. The benzyl dimethyl ketal 1 section was mixed in the constituent (III) 100 section obtained above, and the activity energy-line hardenability coat constituent (C) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (C). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion:100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.4%, \*\* H:5.5%, it is

surface specific resistance value:3.2x1011 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0021] In the example 4 example 1, the rebound ace court processing polyethylene terephthalate film was obtained like the example 1 except using the polyethylene terephthalate film of transparent 100-micrometer thickness instead of the polycarbonate plate of transparent 2mm thickness. When adhesion with the polyethylene terephthalate film of the rebound ace court layer formed on the polyethylene terephthalate film was evaluated, good adhesion was acquired by 100/100. Moreover, when it became cloudy and \*\* (%) estimated the transparency of the obtained rebound ace court processing polyethylene terephthalate film, it was 3.5% and transparency was good. In addition, the polyethylene terephthalate film of 100-micrometer thickness before rebound ace court processing became cloudy, and \*\* was 3.7%. Next, when abrasion resistance was evaluated, \*\*H was 4.8% and abrasion resistance was good. In addition, \*\*H of the polyethylene terephthalate film of 100-micrometer thickness which omits rebound ace court processing was 23.1%. Moreover, a surface specific resistance value is 1.5x1011 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0022] The (Constituent I) 100 section obtained in the example 5 example 1, the silica sol (Nissan chemistry company make: IPA-ST, 30% of solid content) 66 section which makes isopropyl alcohol a dispersion medium, and the benzyl dimethyl ketal 1 section were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (D) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (D). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion:100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.5%, \*\* H:2.5%, it is surface specific resistance value:4.0x1010 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0023] The constituent (II)100 section obtained in the example 6 example 1, the silica sol (Nissan chemistry company make: IPA-ST, 30% of solid content) 50 section which makes isopropyl alcohol a dispersion medium, and the benzyl dimethyl ketal 1 section were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (E) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (E). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion:100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.4%, \*\* H:2.8%, it is surface specific resistance value:8.0x107 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0024] When the mixture of the example 7 methyl-methacrylate 70 section, the hydroxyethyl acrylate 30 section, and the methyl-ethyl-ketone 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, from the time of this temperature up, 2 hours after, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and methyl methacrylate of 40% of solid content and a hydroxyethyl acrylate copolymer were obtained. The (Constituent I) 100 section obtained in the example 1, the silica sol (Nissan chemistry company make: IPA-ST, 30% of solid content) 85 section which makes isopropyl alcohol a dispersion medium, and the copolymer 30 section obtained by the above were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (F) was obtained. This activity energy-line hardenability coat constituent (F) was applied to the transparent polycarbonate plate of 2mm thickness so that a bar coating machine might be used and the film thickness after desiccation might be set to 10 micrometers, and it carried out stoving to it for 10 minutes at 100 degrees C. The polycarbonate plate front face after desiccation does not have a tuck, and it was admitted that a paint film plasticity was in this coat constituent (F). 5Mrad exposure of the electron ray was carried out the condition for the electron ray acceleration voltage of 175kV, and conveyor speed 10m/, and electron ray hardening was carried out at this thing, the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion: 100 / 100 -becoming cloudy -- \*\*: -- 0.6%, \*\* H:6.2%, it is surface specific resistance value:7.2x1011 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0025] When the mixture of the example 8 methyl-methacrylate 90 section, the gamma-methacryloyl-oxypropyl-trimethoxysilane 10 section, and the methyl-ethyl-ketone 150 section was heated and temperature up was carried out to 80 degrees C, 40% methyl-ethyl-ketone solution of the acrylic silicon resin which adds the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time 2 hours after, respectively, reacts at 80 degrees C for 8 hours, and has an alkoxy silyl radical from the time of temperature up was obtained. The (Constituent I) 100 section obtained in the example 1, the silica sol (Nissan chemistry company make: IPA-ST, 30% of solid content) 85 section which makes isopropyl alcohol a dispersion medium, and the acrylic silicon resin 30 section obtained by the above were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (G) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 7 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (G). In addition, the polycarbonate plate front face after desiccation does not have a tuck, and it was admitted that a paint film plasticity was in this coat constituent (G). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion: 100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.5%, \*\* H:5.6%, it is surface specific resistance value:8.5x1011 ohm/cm, and the good result was obtained.

[0026] The alkyl phenoxy polyethylene-glycol acrylate (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku [ Co., Ltd. ] make: new frontier

N177E) 30 section which has example of comparison 1 antistatic nature, the Kaya Rudd DPHA15 same section as having used in the example 1, the methyl-ethyl-ketone 55 section, and the benzyl dimethyl ketal 1 section were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (H) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (H). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion: -- although it became cloudy 100/100 and surface specific resistance value:3.4x1011 ohm/cm was good \*\*:0.5%, \*\*H was 28.5% and abrasion resistance was not enough. [0027] In the example of comparison 2 phthalic anhydride, and 2 obtained from 2-hydroxyethyl acrylateacryloyloxyethyl phthalic-acid (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY [, LTD. ] make: screw coat 2000) 26.4 section, what dissolved the potassium-hydroxide 6.6 section of 85% of contents in the isopropyl alcohol 66 section was added, and it neutralized in it. The carboxylate content acrylate (33.3% of solid content) 90 obtained section, the Kaya Rudd DPHA15 same section as having used in the example 1, and the benzyl dimethyl ketal 1 section were mixed, and the activity energy-line hardenability coat constituent (I) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (I). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion: -- although it became cloudy 100/100 and surface specific resistance value:8.0x1010 ohm/cm was good \*\*:0.5%, \*\*H was 25.1% and abrasion resistance was not enough. [0028] The 163 sections and the 21.8 sections were respectively put into the flask so that the mole ratio of dipentaerythritol pentaacrylate / pyromellitic acid 2 anhydride might be set to 2 in same Kaya Rudd DPHA and pyromellitic acid 2 same anhydride as having used in the example of comparison 3 example 1, the methyl-ethyl-ketone 100 section, hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section was added, and it was made to react at 80 degrees C for 8 hours. The benzyl dimethyl ketal 1 section was mixed in this resultant 100 section, and the activity energy-line hardenability coat constituent (J) was obtained. The rebound ace court processing polycarbonate plate was obtained like the example 1 except using this activity energy-line hardenability coat constituent (J). the place which evaluated adhesion, transparency, abrasion resistance, and a surface specific resistance value like the example 1 -- adhesion: 100 / 100 -- becoming cloudy -- \*\*: -- 0.4%, although \*\* H:3.4% was good, a surface specific resistance value is >5.0x1014 ohm/cm, and antistatic nature saw, and it was not stopped. [0029]

[Effect of the Invention] Since this invention was constituted as mentioned above, the activity energy-line hardenability abrasion resistance coat constituent which forms the paint film excellent in the adhesion to a plastics base material, transparency, abrasion resistance, and antistatic nature is offered by irradiating an activity energy line. Furthermore, when a solvent is dried, it is possible to also make a paint film form, and after processing shaping, printing, an imprint, etc. into this, an activity energy-line exposure is performed, and various application -- the paint film excellent in abrasion resistance can be formed -- is attained.

[Translation done.]